



TITLE:

1. Correlation Function

AUTHOR(S):

久保, 亮五

CITATION:

久保, 亮五. 1. Correlation Function. 物性研究 1967, 8(4): D4-D18

ISSUE DATE:

1967-07-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/86066>

RIGHT:

1. Correlation Function

東大理 久 保 亮 五

非可逆過程の統計力学 — それはいわゆる多体問題を本質的に包括する — において correlation function の概念が重要な役割を演ずる。この話はその歴史的なスケッチと一般的な事柄の大まかな概説である。

§ 1. 確率過程と相関関数

ここでいう correlation function (以下 c.f と略記) は、時間 t を含むものである。すなわち、われわれは、ある確率過程 $x(t)$ を頭においている。

(x はただ一つの変数でも、あるいはいくつかの変数の組 — ベクトル — であってもよい) 確率過程を完全に規定するためには、任意の n 個の時点 t_1, \dots, t_n における x の値,

$$x(t_1), \dots, x(t_n)$$

について確率分布

$$\Pr(x(t_1), \dots, x(t_n))$$

が与えられなければならない。

ごく一般的に言えば、我々の観測値の系列は、本質的に確率過程とみなされるべきであり、その確率法則を知ること、あるいはこれを基本的な物理法則から derive することが物理理論の役目であろう。ある場合にはゆらぎは無視されごく古典的な意味で決定論的であろうが、量子的な理由ばかりでなく、統計力学的な意味においてもそうである。しかし多くの場合、そのような確率法則を完全に知ることは困難であるし、また必ずしもそこまでの必要もない。

たとえば

$$\langle x_i(t_1) x_j(t_2) \rangle$$

のような 2 次の c.f. あるいは 3 次等々の低次の c.f. で満足できる場合も多いのである。

実際、確率過程として完全な記述ができるような例は、その物理的な面でも、数学的な面でもむしろ限られている。数学的には

(I) Gaussian process

(II) Poisson process

(III) Markoffian process

といった — これらは同じ次元の分類ではないので，分類としては意味をなさないが — 場合にほとんど限られよう。

物理的な問題はこのように都合のいい場合とは限らない。といっても，これらの数学的モデルに対応する例は無数にあり，すくなくも，それらは実際の過程の適切な理想化であり，適切な条件ではよい近似でもある。古典的なブラウン運動は Gaussian process をなす。また，時間と観測の coarse graining は Markoffian process を生みだすが，気体運動論などの Boltzmann eq はその例であった。

しかし，それらの伝統に挑戦するのが現在の統計力学であり，現在の多体問題である。伝統的理論にあった「もっともらしい」な仮定に吟味のメスを入れ，その限界を越えようとする。そのような試みを完全に遂行することは非常に困難である。上にあげたような典型的な数学的モデルを乗り越えてしかも完全な記述を望むことは少くも現在まで成功していない。ここでの第一歩は当然，もっと modest な試みとして c.f. の解析ということになる。この意味での c.f. の重要性は充分うなづけることであろう。

§ 2. c.f. の例

筆者自身が c.f. を具体的な問題につかったのは，半導体中の不純物準位の nonradiative transition の計算であった。¹⁾ 引続いて同じ方法を optical transition の問題にも用いた。²⁾ 同じ頃，同様の idea に独立に到達した人人もあちこちにあったし，またそれより前，pressure broadening をうけた原子のスペクトル線の形の議論にも同じ方法が使われていた。³⁾

何かある摂動 H' によって，あるシステムが状態 0 からいろんな状態 n にとぶとき，

$$\hbar\omega = E_n - E_0$$

のエネルギーを吸収する time rate は

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_n |\langle 0 | H' | n \rangle|^2 \delta(E_n - E_0 - \hbar\omega)$$

Correlation Function

$$\begin{aligned} & \sim \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle 0 | H' e^{-i t H} H' e^{i t H} | 0 \rangle \\ & = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \phi(t) \end{aligned} \quad (2.1)$$

で与えられる。ここに $H'(t)$ は摂動 H' の Heisenberg 表示であり, $|0\rangle$ が H の固有状態であるならば定常過程をつくり,

$$\phi(t) = \langle 0 | H'(t_0) H'(t_0 + t) | 0 \rangle \quad (2.2)$$

は c.f である。initial states がカノニカルに分布しているなら (2.2) の代りに

$$\phi(t) = \text{Tr} e^{-\beta H} H'(t_0) H'(t_0 + t) / \text{Tr} e^{-\beta H} \quad (2.3)$$

$$\equiv \langle H'(t_0) H'(t_0 + t) \rangle$$

とすればよい。特に F を外場として

$$H' = -\mu F$$

であれば, 吸収の強さ I は

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \langle \mu(0) \mu(t) \rangle dt \quad (2.4)$$

で与えられる。

量子論の“Golden rule”を (2.1) 又は (2.4) の形にかくことは, 非常に便利である。これは representation に依らない形をもつから任意の base を用いて計算することもでき, したがって近似計算にも都合がよい。古典的近似も見易い。final states に関する和をとることも自動的である。さらに μ の c.f として直観的な意味をもっている。実際, $\mu(t)$ を確率過程とみれば, (2.4) はその power spectrum である。 $\mu(t)$ が種々の harmonic oscillation の確率的な重ね合せなら, $I(\omega)$ はその ω 成分の強さである。

この段階では (2.4) はそのような計算の便利として考えられた。つまり, c.f は $I(\omega)$ の generating function であった。これがもっと基本的な意味をもつことは後に述べるように linear response theory の立場から明らか

にされた。すなわち、それはもっとも一般化された。すなわち、それはもっとも一般化された fluctuation-dissipation theorem (F.D.Theorem) に含まれるのである。

§ 3. Pressure Broadening⁴⁾

〔2.4〕の有用を応用例として最も古いものの一つはおそらく気体中の原子イオン、又は分子のスペクトル線のぼやけの問題であろう。これはまた、以下に述べる理由によって本質的に簡単である。スペクトル線のぼやけは Doppler broadening を別とすれば、光を吸収する原子 — absorber — とこれと interact する他の原子や分子 — perturber との相互作用による。この “optical” collision は両者の距離が割合大きいところで有効であり、実際スペクトル線の中心のあたりではむしろそのような distant collision が重要でさえある。したがって、多くの場合、optical collision は perturber の状態には小さな変化しか与えないから、perturber への reaction は無視してよい。

ふつう、perturber の運動は absorber の存在に拘らず直線的として扱われる。両者の距離 r が

$$r = r_0 + vt$$

のように時間的に変化するに従い、absorber に対するハミルトニアンは

$$H(r) = H(r_0 + vt)$$

のように時間的に変化する。あい次ぐ一つ一つの衝突は Poisson 過程と仮定される。ところで、相対速度が無視されるほど小さければ perturbation は static で、その確率分布は v の確率分布でさまる。たとえばプラズマの中で、一つの absorber に作用する電場の強さは Holtzmark 分布で支えられる。H 原子の Stark broadening の場合、イオンや電子の運動がおそければ、この分布がスペクトル線の形をきめる。このような static な考え方をふつう statistical theory — あまり適当な言葉ではない — という。

これに対し、 v が大きければ、運動の影響を考えなければならない。極端に

Correlation Function

例えば、パッと通りすぎる perturber の衝突である。これを強調するのが impact theory である。impact には二つの効果がある。一つは、absorber の量子準位が断熱的に、しかも速やかに変ること、これは準位間の oscillation による phase shift を起させ、wave train を断ち切って broadening を引き起す。もう一つは量子準位間の非断熱的遷移である。

Statistical theory と impact theory、断熱効果と非断熱効果、それらの極限は考え易いが、それらの中間は当然取りあつかいにくい。そういうところにまだ問題はあるが、少くも稀薄な気体の中の broadening の理論は原理的にはそうむづかしいことは残ってはいない。

§ 4. 固体の光吸収

〔2.4〕を基底状態にある固体の光吸収に適用するのは面白い例題である。dipole moment μ が

$$\mu = \sum_l \mu_l$$

のように格子の各点の原子的状态に関する μ_l の和である場合を考えてみよう。このとき基底状態のエネルギーを 0 として〔2.4〕の c.f. は

$$\begin{aligned} \langle \mu(0) \mu(t) \rangle &= \langle 0 | \mu e^{-iHt/\hbar} \mu | 0 \rangle \\ &= \sum_l \langle 0 | \mu | l \rangle \langle l_e l_h | e^{-iHt/\hbar} | l_e l_h \rangle \langle l | \mu | 0 \rangle \\ &\quad + \sum_{l' \neq l} \langle 0 | \mu | l' \rangle \langle l'_e l'_h | e^{-iHt/\hbar} | l_e l_h \rangle \langle l' | \mu | 0 \rangle \end{aligned} \quad (4.1)$$

とかかれる。ここに $\langle 0 | \mu | l \rangle$ は l 番原子の原子的状态に関する dipole moment の行列要素、 l_e, l_h はそれぞれ、 l 番原子の励起状態にある電子、その内殻のいずれかの空孔を意味する。〔4.1〕の第1項は、 l_e, l_h に発生した電子と空孔が時間 t の間だけ運動し再び同じ場所で消滅する過程ともみなされるが、それは μ_l 自身の c.f. である。第2項は、 l に発生した電子と空孔が異なる場所 l' で結合して消滅する過程である。電子と空孔の相互作用を無視した一体近似がバンド理論の与える答であるが、この相互作用が役割を演ずれば

バンド理論では解釈できない現象，たとえば励起子の吸収とか，X線吸収の同様の異常，あるいは連続スペクトルの異常構造が現れるのである。

§ 5. Nyquist Theorem と Onsager の理論

〔2.4〕は単に golden rule を便利な形に書直したかのようであったが，実はそれはもっと深い意味をもつ。それが Fluctuation-Dissipation Theorem (F-D Theorem と略記) である。これをもっとも簡単明瞭に示したのは，磁気芝鳴吸収に関する筆者らの論文の附録⁵⁾であろう。(これに先立つものとして高橋⁶⁾，Callen Welton⁷⁾の仕事があげられる。) それは引続きいわゆる linear response theory として整理されたのであるが，F-D Theorem そのものの思想はずっと古い。

エネルギーの消散，dissipation はマクロの運動からミクロの運動への転換であるが，その過程の逆は，ミクロな運動に由来するマクロな変数のゆらぎである。したがって fluctuation と dissipation は同じ分子的機構から生ずるものとして必然的な関係をもつ。これが F.D. Theorem の根本的な考え方である。そのもっとも古典的な例は，diffusion constant D と mobility μ を結ぶ Einstein の関係

$$D = \mu kT \quad (5.1)$$

である。diffusion process がゆらぎであるのに対し，mobility とは外力の dissipation を示すものに外ならない。

Nyquist⁸⁾ は F.D. Theorem の根本思想をもっと明確に把握した。resistor の両端に現れる雑音電圧 v は一つの確率過程とみなされるが，その c.f. は

$$\langle v(t)v(t') \rangle = 2ZkT\delta(t-t') \quad (5.2)$$

によって，またその power spectrum は

$$\langle v(\omega)v(\omega') \rangle = \frac{2}{\pi} Z(\omega) kT\delta(\omega-\omega') \quad (5.3)$$

で与えられる。二つに Z は impedance である。これはまた，古典的な Brownian motion 理論の基礎である。

Correlation Function

Nyquist theorem につづいて F.D.Theorem の明瞭な意識は Onsager の相反定理の証明の中に見出される。Onsager は F.D.Theorem を証明することはせず、これをもっともらしい仮定として採用した。この仮定から kinetic coefficient をある c.f. として表わす式を導き、力学法則の可逆性によって kinetic coeff. の対称性 — 相反定理 — を証明したのである。

あるマクロな物理量を a としよう。平衡状態でのその値を 0 とすれば $a \neq 0$ の状態におかれた系は平衡状態に戻ろうとし、外力がない限り、平衡からのずれ a は

$$\dot{a} = -r a \quad [5.4]$$

のように減衰する、これは外をらつくり出された非平衡状態の減衰であるが、一方 $a \neq 0$ の状態はゆらぎとしても自然に生れる。ゆらぎ $a(t)$ は平衡状態では定常的な確率過程であるが Onsager は (5.4) の巨視的法則は、その確率過程の“平均”の性質に現れること、すなわち、その average regression が (5.4) に従うことを F.D.Theorem の精神として仮定したのである。いいかえれば、

$$\frac{\langle a(t_1) a(t_2) \rangle}{\langle a^2 \rangle} = \varphi(t_1 - t_2) = e^{-rt} \quad [5.5]$$

を仮定する。

この仮定から r の c.f 表式は次のようにして導びかれる。

まず、定常過程に対して

$$\langle \dot{a}(t) a(t) \rangle = 0$$

$$\langle \ddot{a}(t) a(0) \rangle = - \langle \dot{a}(t) \dot{a}(0) \rangle$$

が成立つことに注意しよう。したがって

$$\frac{d^2}{dt^2} \langle a(t) a(0) \rangle = - \langle \dot{a}(t) \dot{a}(0) \rangle$$

これを積分して

$$\langle a(t) a(0) \rangle = \langle a^2 \rangle - \int_0^t (t-t') \langle \dot{a}(t') \dot{a}(0) \rangle dt' \quad [5.6]$$

ここで $\langle a(t)a(0) \rangle$ と $\langle \dot{a}(t)\dot{a}(0) \rangle$ の time scale を比較する。たとえば diffusion process で前者の characteristic time $\tau_r (=1/r)$ 波数を κ , diffusion constant を D として

$$\tau_r^{-1} \propto \kappa^2 D$$

であるから, $\kappa \rightarrow 0$ とすれば τ_r はいくらでも長くなる。これに対して後者の characteristic time τ_c はこの場合には粒子速度の緩和時間で, κ にはよらない。したがって $\kappa \rightarrow 0$ とする限り

$$\tau_r > \tau_c \quad (5.7)$$

である。一般に τ_r, τ_c が [5.7] をみたすならば, [5.6] で t を

$$\tau_r > t > \tau_c \quad (5.8)$$

にえらべば, その第2項は

$$-t \int_0^t p \langle \dot{a}(t') \dot{a}(0) \rangle dt' \quad \tau_r > \tau_p > \tau_c$$

としてよい。すなわち, [5.8] の範囲で [5.6] は [5.5] の展開,

$$1 - rt$$

に一致する。したがって r は

$$r = \frac{1}{\langle a^2 \rangle} \int_0^\infty p \langle a(t') a(0) \rangle dt' \quad (5.9)$$

で与えられる。 a に共役な力を K_a とし, [5.4] を

$$\dot{a} = -LK_a$$

の形にかいたのがふつうの kinetic eq. であるが, K_a がエントロピー $S(a)$ から導びかれることを考慮して [5.9] を書直せばふつうに Onsager の式として知られているものが得られる。

Kirkwood¹⁰⁾ は非平衡状態の統計力学に関する一連の論文で, Brownian particle の摩擦係数が [5.9] と同じ形の式

$$r = \frac{1}{\langle u^2 \rangle} \int_0^\infty p \langle \dot{u}(t) \dot{u}(0) \rangle dt \quad (5.10)$$

Correlation Function

で与えられることを示した。 \dot{v} は粒子に働く力であるから、摩擦係数 r は力の c.f の積分で与えられることになる。〔5.9〕,〔5.10〕で $\tau_p \rightarrow \infty$ とすると $\langle a(t)a(0) \rangle$ が有界である限り、積分は0になる。これらの積分を τ_p の関数として見ると、〔5.7〕の条件が満される場合には、 τ_p が $\tau_r > \tau_p > \tau_c$ であれば積分は一定値 — plateau value — をとる。すなわち、〔5.9〕,〔5.10〕は〔5.7〕が成立つ場合にのみ明確な意味をもつが、これが成立たなければせいぜい近似にすぎない。この意味で〔5.9〕,〔5.10〕は次に述べる一般的な F-D Theorem に比べて一般性を欠く。しかし、 \dot{a} , \dot{v} の意味を解釈し直すことによって、それらは筆者が第2種の F-D Theorem と呼ぶところのものになり、厳密な定理に書直されるのである。

§ 6. First and Second F-D Theorems

外力 K がある体系に及ぼす影響が

$$H_{\text{ext}} = -AK(t) \quad (6.1)$$

で与えられるとすれば、 $K=0$ で熱平衡にあったその系に $K(t)$ ($t=-\infty$ で $K=0$)が作用するときの response は Liouville eq. を解くことによって与えられる。特に K の1次までのいわゆる linear response は、物理量 B の観測値 $\bar{B}(t)$ を

$$\bar{B}(t) = \int_{-\infty}^t \phi_{BA}(t-t') K(t') dt' \quad (6.2)$$

とかいたときの $\phi_{BA}(t)$,すなわち response function,あるいは $K \propto e^{i\omega t}$ である場合の response を規定する susceptibility

$$\chi_{BA}(\omega) = \int_0^{\infty} e^{-i\omega t} \phi_{BA}(t) dt \quad (6.3)$$

で表わされるが、linear response theory¹⁾は $\phi_{BA}(t)$ に対する簡明な式

$$\phi_{BA}(t) = \langle (A(0), B(t)) \rangle \quad (6.4)$$

を与える。ここに (X, Y) は X, Y の Poisson bracket である。また、〔6.4〕は

$$\phi_{BA}(t) = \int_0^\beta d\lambda \langle e^{\lambda H} \dot{A} e^{-\lambda H} B(t) \rangle$$

$$\equiv \beta \langle \dot{A}; B(t) \rangle \quad (\beta = 1/kT) \quad (6.5)$$

という形に書直される。〔6.4〕,〔6.5〕で $\langle \rangle$ は canonical dist に関する平均で,〔6.5〕は classical には単に $\langle \dot{A} B(t) \rangle$ としてよい c.f.である quantum には $(\beta = 1/kT)$ として)ちょっと妙な操作が入っているが,簡単にわかるようにこの平均操作のため,

$$\langle X; Y \rangle = \langle Y; X \rangle$$

といった望ましい対称性もみたされる。これを canonical correlation とよぶことにしよう。

〔6.3〕によって

$$\chi_{BA}(\omega) = \beta \int_0^\infty dt e^{-i\omega t} \langle A; B(t) \rangle \quad (6.6)$$

が得られる。すなわち一般の susceptibility χ_{BA} は \dot{A} と $B(t)$ の c.f. で与えられる。これは Onsager のいったことを一般的に証明したもので, F-D theorem のもっとも一般的な表現である。これを次に述べる別な形の表現と区別するために第1種の F-D theorem とよぶことにする。

わかりやすくするために, 1個の粒子のブラウン運動を考えよう。^{12,13)} 簡単な理論では, その運動方程式を

$$m\ddot{u} = -m\gamma\dot{u} + R + K \quad (6.7)$$

という形に仮定する。ここに K は外力であるが, R は粒子のまわりの媒質粒子から作用する不規則な力 random force であり, $m\gamma\dot{u}$ は抵抗である。ふつう γ は定数と仮定するが, それに対応して $R(t)$ は white noise をもつとしなければならない。もっと一般的には抵抗は freq. dependent (おくれをもつ) であろう。実際, K が周期的だとして〔6.7〕の平均をとれば ($\bar{R} = 0$ として)

$$\bar{v} = \frac{1}{m} \frac{1}{i\omega + \gamma} K = \mu K$$

となるが一般の freq. dependence は ($\gamma = \text{const}$ とした) こんな簡単なも

Correlation Function

のとは限らないからこれを拡張し

$$\mu(\omega) = \frac{1}{m} \frac{1}{i\omega + r(\omega)} \quad [6.8]$$

とすべきである。ここに $\mu(\omega)$, $r(\omega)$ は freq. dependent な mobility および friction coeff. である。

このような一般化は Langevin の式 [6.7] の一般化を要求する。実際、それは

$$m\dot{u}(t) = -m \int_0^t r(t-t') u(t') dt' + R(t) + K(t) \quad t > 0 \quad [6.9]$$

のように拡張される。ここに randm force $R(t)$ は

$$\langle u(0); R(t) \rangle = 0 \quad \langle R(t) \rangle = 0 \quad [6.10]$$

をみたすものとする。

$K(t) \propto e^{-i\omega t}$ であるとき $t \rightarrow \infty$ での u の平均を求め、これから mobility を定めれば [6.8] が得られる。また、[6.9], [6.10] から

$$\mu(\omega) = \frac{1}{m \langle u; u \rangle} \int_0^\infty e^{-i\omega t} \langle u(0); u(t) \rangle dt \quad [6.11]$$

が導びかれるが、一般化された等分配則

$$m \langle u; u \rangle = kT (= 1/\beta)$$

(これは粒子間の相互作用の存在、量子効果の有無によらず成立つ) により、(6.11) は

$$\mu(\omega) = \beta \int_0^\infty e^{-i\omega t} \langle u(0); u(t) \rangle dt \quad [6.12]$$

となる。これは [6.6] で $A = x$, $B = u$ とおいたもので一般の F-D Theorem に他ならない。実はこうなるように Langevin eq を拡張して [6.9] [6.10] の形を採用したのである。

また [6.9], [6.10] からは [6.8] の $r(\omega)$ に対して

$$m r(\omega) = \frac{1}{kT_0} \int_0^{+\infty} e^{-i\omega t} \langle R(0); R(t) \rangle dt \quad [6.13]$$

が導びかれる。すなわち，friction は random force の c.f. で与えられる。特に $\omega = 0$ に対して

$$m r(0) = \beta \int_0^\infty \langle R(0); R(t) \rangle dt \quad [6.14]$$

Kirkwood の式 [5.10] と [6.14] とのちがいは，[6.14] の random force R と本当の力

$$F \equiv m\ddot{u}$$

との相違である。F の中から systematic な friction force を除いた残りが R である。本当の力 F について

$$m r_t(\omega) = \beta \int_0^\infty e^{-i\omega t} \langle F(0); F(t) \rangle dt \quad [6.15]$$

を定義すると

$$\frac{1}{r(\omega)} = \frac{1}{r_t(\omega)} - \frac{1}{i\omega} \quad [6.16]$$

という関係が成立つことが一般に証明される。実際

$$r_t(\omega) \sim i\omega \quad (\omega \rightarrow 0)$$

$$r(\omega) \rightarrow \text{const} \quad (\omega \rightarrow 0)$$

である。[5.7] の条件が満される場合には本当の力 F の c.f. の積分から $r(0)$ をその plateau value として求めることができるが (ideal な Brownian particle) 一般には plateau value は存在しない。

森¹⁴⁾氏が示したように，F から R を定義し直すことはできる。そしてそのようなミクロな定義から $r(\omega)$ を計算することも原理的に可能である。あるいは [6.16] を用い， $r_t(\omega)$ から $r(\omega)$ を求めることもできる。

[6.13] を第2種の F-D Theorem と呼ぼう。Nyquist の定理のもとの形はむしろこれに相当する。resistor の中のな雑音電圧は random force R は単に数学的に導入されたものではなく，物理的に測定可能なものといってよいであろう。しかし F-D Theorem そのものとしては，第2種は第1種のある corollary とみなすべきである。

Correlation Function

Onsager 理論の基本仮定〔5.5〕は〔6.8〕に含まれる。〔6.8〕と〔6.10〕は

$$\frac{1}{\langle u; u \rangle} \int_0^{\infty} e^{-i\omega t} \langle u(0); u(t) \rangle dt = \frac{1}{i\omega + r(\omega)} \quad [6.17]$$

を意味する。もし $r(\omega) \sim \text{const} = r$ であればこれは〔5.5〕に他ならない。ここでは Brownian motion を例としたが u は何でもよいわけで、マクロな変数のゆらぎの減衰法則がマクロな法則 (hydrodynamical eq.) に従うことを認める限りその kinetic coeff r は〔5.9〕, あるいはもっと厳密な形の式〔6.14〕, (又は〔6.13〕) で与えられるわけである。

§ 7. Correlation Function の形

〔6.4〕又は〔6.5〕の c.f. について一般的にいえることはいくつかある。¹⁾ A, B に対する対称性, 時間反転に関する対称性は重要な性質である。また, $\phi(0), \dot{\phi}(0), \dots$ 等は $\chi(\omega)$ に関する moments を与えるが, それらは $t=0$ における "static" な correlation であり, この関係が一般の sum rule である。sum rule に関して,

$$\phi(t) = \phi(0) + \dot{\phi}(0)t + \frac{1}{2}\ddot{\phi}(0)t^2 + \dots \quad [7.1]$$

$$\chi(\omega) = \frac{\phi(0)}{i\omega} + \frac{\dot{\phi}(0)}{(i\omega)^2} + \dots + \frac{\phi^{(n)}(0)}{(i\omega)^{n+1}} + \frac{1}{(i\omega)^{n+1}} \int_0^{\infty} \phi^{(n+1)}(t) e^{-i\omega t} dt \quad [7.2]$$

という展開が考えられる。これらの sum rule expansion は high freq での挙動と $\phi(t)$ の $t \sim 0$ 附近の挙動についての厳密な式として役に立つ。しかし〔7.2〕で $n \rightarrow \infty$ としたものは一般には収束しないであろう。

$$\chi(\omega) = \int_0^{\infty} e^{-i\omega t} \phi(t) dt$$

は〔6.8〕を一般化した形

$$\chi(\omega) = \frac{\phi(0)}{i(\omega - \omega_0) + r(\omega)} \quad [7.2]$$

にかくこともできる。ここに

$$\omega_0 = \frac{1}{i} \ddot{\phi}(0) / \dot{\phi}(0)$$

は c.f. $\phi(t)$ の振動をあらわし, $\delta(\omega)$ は friction で [6.13] のように random force の c.f. によって与えられる。

森氏¹⁶⁾は

force \rightarrow systematic part + random part

という分解をある projection の操作と考え, この手続きを繰返すことによって $\chi(\omega)$ を連分数として

$$\chi(\omega) = \frac{\Delta_0}{i(\omega - \omega_0) + \frac{\Delta_1}{i(\omega - \omega_1) + \frac{\Delta_2}{i(\omega - \omega_2) + \dots}}} \quad [7.3]$$

のように表わした。ここに $\Delta_0, \Delta_1, \Delta_2, \dots, \omega_0, \omega_1, \omega_2, \dots$ は $\phi(0), \dot{\phi}(0), \dots$ によっても表わされる。すなわちそれらは, sum rule quantities から決定される。一般に連分数の表式は [7.2] のような展開よりは収束性がよく [7.2] が収束しない場合にもこれが収束することはあり得る。

[7.1] - [7.3] は “static” correlation から dynamic correlation あるいは response を定める関係式であるが, その意味で, F-D Theorem の表現ともみなされる。static の知識だけ (もっともすべての moments が収束し, それらが知れたとしての話であるが) から dynamic の知識が得られる, というのは別に不思議ではないが魅力的な話である。

c.f. を

$$\phi(t) = \phi(0) e^{\phi(t)}$$

とかいたときの Cumulant function $\phi(t)$, $r(\omega)$ に対応する c.f. $\chi(t)$, あるいは $\chi(\omega)$, または $r(\omega)$ を求めるための摂動展開方式, それを繰込んだ形の self-consistent な計算方式はいろいろに発展されている。それらのあいだの関係はしかし必ずしも見易く整理されてもいないし, また個々の方法の収束性も吟味されてはいない。

Correlation Function

Reference

- 1) R.Kubo, Phys. Rev. 86 (1952) 929
- 2) R.Kubo and Y. Toyozawa, Prog. Theor. Phys 13 (1955) 160
- 3) H.M. Foley, Phys. Rev. 69 (1946) 616
- 4) "Atomic and Molecular Process" edited by D R. Bates, 1962
Academic Press, 中の M. Baranger 執筆の章を見よ。
- 5) R.Kubo and K. Tomita, J. Phys. Soc. Japan 9 (1954) 888
- 6) H. Takahashi, J. Phys. Soc. Japan 7 (1952) 439
- 7) H.B. Callen and T.A. Welton, Phys. Rev. 83 (1951) 34
- 8) H. Nyquist, Phys. Rev. 32 (1928) 110
- 9) L. Onsager, Phys. Rev. 37 (1931) 405
- 10) J. Kirkwood, J. Chem. Phys. 14 (1946) 180
- 11) R.Kubo, J. Phys. Soc. Japan 12 (1957) 570
- 12) R.Kubo, Tokyo Summer Lectures in Theoretical Physics
1965, Part I. Ed. R.Kubo (Shokabo)
- 13) R.Kubo, Rep. Prog. Phys. xxix Part 1. 225, 1966
- 14) H. Mori Prog. Theor. Phys. 33 (1965) 423
- 15) R.Kubo, Lectures in Theoretical Physics Vol 1 Ed. W.
Brittin (Interscience) p.120 (Boulder Lecture)
- 16) H. Mori, Prog. Theor. Phys. 34 (1965) 399
- 17) M. Dupuis, Prog. Theor. Phys. 37 (1967) 502
- 18) R.Kubo, J. Phys. Soc. Japan 17 (1962) 1100, J. Math. Phys.
4 (1963) 174.